

NANOTUBOS DE CARBONO: PROPRIEDADES E FUNCIONALIZAÇÃO

CARBON NANOTUBES: PROPERTIES AND FUNCTIONALIZATION

NANOTUBOS DE CARBONO: PROPIEDADES Y FUNCIONALIZACIÓN

Jorge Fonseca e Trindade (jtrindade@ipg.pt)*

RESUMO

O carbono é um dos elementos mais abundantes na Natureza e, até há 20 anos atrás apenas se conheciam duas formas alotrópicas livres: a grafite e o diamante. A descoberta de uma terceira forma, o fulereno, despoletou um novo interesse pelo estudo e aplicações do carbono, conduzindo à síntese de novas formas alotrópicas designadas por nanotubos de carbono. Pouco tempo depois, entrávamos na era das nanociências. O grande desafio das nanociências reside no facto de, à escala nanométrica, os materiais apresentarem propriedades e comportamentos distintos do que acontece à escala macro, em virtude de os efeitos térmicos e quânticos passarem a ser muito importantes e a superfície dos sistemas passar a ser mais relevante do que o seu volume. Tornam-se assim necessários estudos relevantes sobre o comportamento dos nanotubos de carbono neste contexto. Neste trabalho passar-se-ão em revista algumas importantes propriedades dos nanotubos de carbono, bem como alguns fatores de que dependem, e ilustrar-se-á a dopagem de nanotubos de carbono com silício e o grupo carboxílico, por simulação computacional.

Palavras Chave: Carbono, nanotubos de carbono, funcionalização, simulação computacional, *ab initio*.

ABSTRACT

Carbon is one of the most abundant elements in nature and even until 20 years ago only two free allotropic forms were known: graphite and diamond. The discovery of a third form, fullerene, has triggered renewed interest in the study and applications of carbon, leading to the synthesis of new allotropic forms of carbon known as nanotubes. Shortly thereafter, we entered the era of

Nano science. The great challenge of Nano science is that, at Nano-scale, materials present different properties and behavior from what happens at the macro scale, as a result of thermal and quantum effects becoming very important and the component surface becoming more relevant than its volume. Thus, it becomes necessary to carry out studies on the behavior of carbon nanotubes in this context. This work will review some important properties of carbon nanotubes as well as some factors which they depend on and will illustrate the doping of carbon nanotubes with silicon and the carboxylic group by computer simulation.

Keywords: Carbon, carbon nanotubes, functionalization, computational simulation, *ab initio*.

RESUMEN

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza y hasta hace 20 años solamente eran conocidas dos formas libres alotrópicas: el grafito y el diamante. El descubrimiento de una tercera forma, fullereno, ha provocado un renovado interés en el estudio y las aplicaciones de carbono, lo que lleva a la síntesis de nuevas formas alotrópicas de carbono conocidas como nanotubos. Poco después, entramos en la era de la nano ciencia. El gran desafío de la nano ciencia es que los materiales de nano escala presentan comportamiento y propiedades diferentes de lo que sucede con la escala macro, debido a los efectos cuánticos y térmicos empezar a ser muy importantes y la superficie de los sistemas ser más relevante que su volumen. Así es necesario nuevos estudios sobre el comportamiento de los nanotubos de carbono en este contexto. En este trabajo se pasará revista a algunas propiedades importantes de los nanotubos de carbono, así como algunos factores de que dependen, y se ilustrará el dopaje de los nanotubos de carbono con el silicio y el grupo carboxílico por simulación con ordenador.

Palabras clave: Carbono, Nanotubos de carbono, Funcionalización, Simulación por ordenador, *ab initio*.

* Doutorado em Física, pela Universidade de Coimbra, investigador do Centro de Física Computacional do Departamento de Física da Universidade de Coimbra e Professor Adjunto na Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico da Guarda.

1. INTRODUÇÃO

O carbono é um dos mais notáveis elementos conhecidos e um dos constituintes de quase toda a matéria viva existente na Terra, para além de ser o principal componente em diversos alimentos, fármacos e tecidos. Possuindo 4 electrões de valência, tem uma grande flexibilidade para fazer ligações, consequência das diferentes hibridizações que resultam numa quantidade elevada de formas alotrópicas existentes na natureza. Até 1985, a grafite e o diamante eram as duas principais formas alotrópicas conhecidas do carbono livre na natureza.

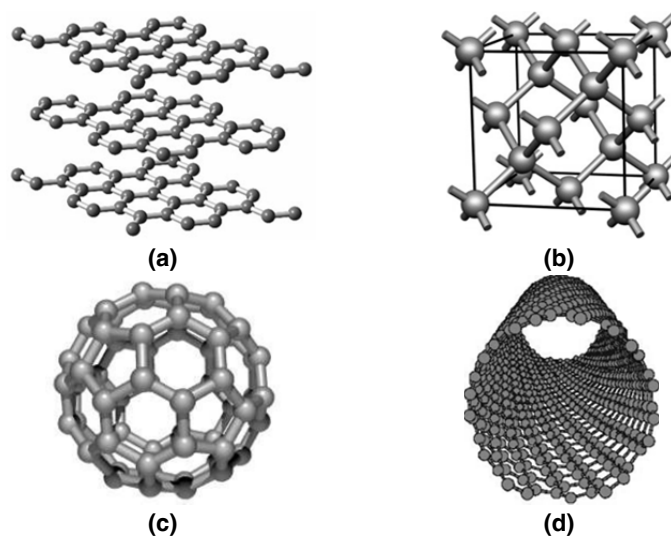


Figura 1- Formas alotrópicas do carbono: (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno e (d) nanotubos de carbono

Porém, a descoberta feita por H. Kroto (Kroto, 1985) de uma nova forma alotrópica de carbono elementar, conhecida por fulereno, formada por moléculas contendo 60 átomos de carbono, arranjados em pentágonos e hexágonos, iria modificar substancialmente este panorama. Com efeito, a investigação relacionada com os fulerenos cresceu significativamente, principalmente no respeitante ao desenvolvimento de novos métodos de síntese, funcionalização e estudos de propriedades, conduzindo a um maior interesse no estudo de estruturas baseadas no carbono puro e levando à descoberta de novas formas, incluindo os nanotubos de carbono (NTC). Os fulerenos

e NTC passaram a ser duas formas alotrópicas de extremo interesse para a nanotecnologia (Figura 1).

1.1 NANOTUBOS DE CARBONO

Os NTC foram observados pela primeira vez pelo físico japonês S. Iijima (Iijima, 1991) e, desde então, as suas propriedades têm sido intensivamente estudadas, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. São estruturas formadas por átomos de carbono, de forma cilíndrica, com simetria axial e uma conformação espiral designada por quiralidade. Compostas exclusivamente por carbono, possuem uma estrutura básica formada por uma ou por múltiplas folhas de grafeno (Figura 2 – a), enroladas de forma concêntrica e cilíndrica. Existem principalmente dois tipos de NTC, conforme as suas paredes sejam constituídas por uma ou várias folhas de grafeno: os nanotubos de carbono de parede única (SWCNT, da expressão inglesa *single-walled carbon nanotube*) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, da expressão inglesa *multi-walled carbon nanotube*) (Figura 2b).

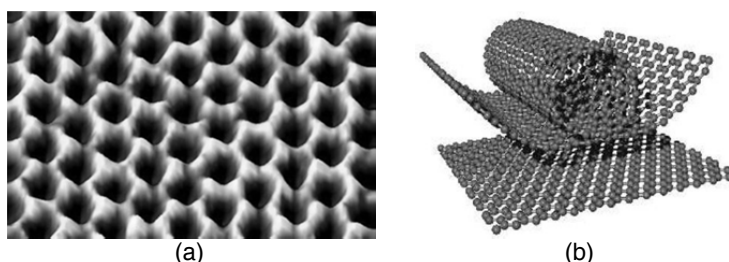


Figura 2 - (a) Folha de grafeno obtida através do microscópio; (b) Formação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas

1.2 PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS DE CARBONO

As propriedades dos NTC podem ser influenciadas por vários fatores, como a constituição das suas paredes (SWCNT ou MWCNT), o número de camadas concêntricas (no caso dos MWCNT), o seu diâmetro e pela maneira como a folha de grafeno se enrola em torno do eixo de simetria para dar origem aos NTC. O interesse por estas estruturas deve-se ao facto de apresentarem várias propriedades únicas como, por exemplo, serem capazes de transportar uma corrente elétrica com uma intensidade cerca de mil vezes superior ao cobre, apresentarem uma resistência à tensão vinte vezes superior que o

melhor aço, transmitirem o dobro do calor do diamante puro, possuírem uma estrutura estável até aos 3000° C, etc. (Dresslhauss, 2001).

Uma forma apropriada de representar as características e propriedades dos NTC - desde as suas propriedades estruturais (como o seu diâmetro) até às suas propriedades eletrónicas, passando pelo facto ser condutor ou semiconductor - é através do vetor quiral, C_h , que indica a direção de enrolamento da folha de grafeno (1). O vetor quiral é uma combinação linear dos vetores (a_1 e a_2) de base da rede do grafeno (2), ligando dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal (Figura 3):

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1)$$

Cada nanotubo é identificado pelos seus respetivos valores inteiros n e m . Os vectores a_1 e a_2 possuem módulos iguais assim definidos:

$$|a_1| = |a_2| = \sqrt{3} \cdot a_{c-c} = \sqrt{3} \cdot 1,42 = 2,46 \text{ \AA} \quad (2)$$

sendo a_{c-c} o comprimento da ligação carbono-carbono na folha de grafeno.

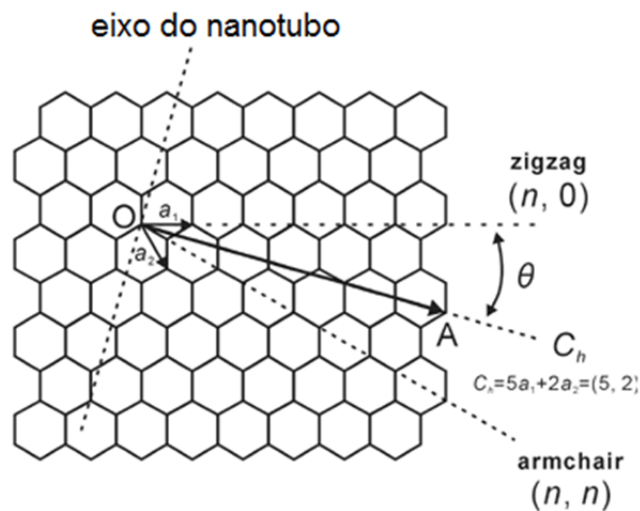


Figura 3 - Representação do vetor quiral no plano grafitico

O diâmetro do NTC pode ser determinado a partir do perímetro da circunferência do nanotubo, $|\mathbf{C}_h| = \pi \cdot d_t$ e do módulo do vetor quiral. Em função de a_{C-C} e dos índices n e m , o diâmetro pode então ser obtido por:

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a_{C-C} \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (3)$$

Este valor não considera a curvatura no comprimento das ligações entre carbonos, sendo válido para NTC com diâmetros superiores a 1,0 nm. O ângulo quiral (θ) também depende dos índices n e m , sendo expresso por:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right) \quad (4)$$

De acordo com a construção do vetor quiral, os nanotubos recebem denominações especiais quanto à sua simetria: nanotubos (n, n) são designados por poltrona (*armchair*), enquanto nanotubos $(n, 0)$ são denominados zig-zag. Nanotubos (n, m) , com $n \neq m$ e $m \neq 0$, são denominados quirais, enquanto os nanotubos poltrona e zig-zag são denominados aquirais. Assim, os NTC com um ângulo quiral de 0° são aquirais do tipo $(n, 0)$ e denominam-se zig-zag (Figura 4 - a), enquanto que os NTC com um ângulo quiral de 30° são do tipo (n, n) e designam-se poltrona (Figura 4 - b). Os NTC com ângulos quirais compreendidos entre 0° e 30° são denominados quirais (Figura 4 - c).

Sendo a relação geral entre comprimento e diâmetro dos NTC da ordem de 10^5 , do ponto de vista eletrônico os nanotubos podem ser tratados como infinitos na direção axial e finitos na direção transversal. Isto conduz a condições de contorno resultando na quantização dos estados eletrônicos, enquanto que ao longo dos eixos os estados são contínuos. Como consequência, os NTC podem ter condutibilidade elétrica variável (semicondutores ou metálicos), dependendo da simetria indicada pelo vetor quiral. Por exemplo, considerando os índices (n, m) , um NTC será metálico se a diferença $n-m$ for múltiplo de 3 e será semicondutor nos restantes casos. Tal significa que os NTC do tipo poltrona são metálicos, bem como um terço dos zig-zag e quirais.

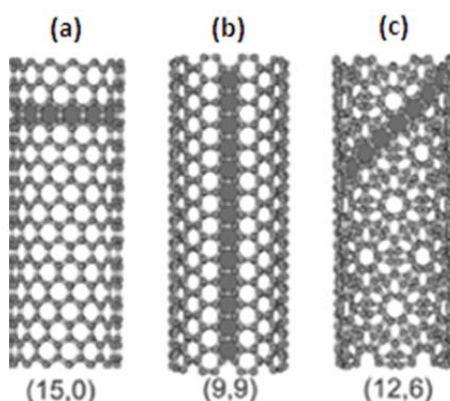


Figura 4 - Nanotubos de carbono com ângulos quirais de 0° (15,0), 30° (9,9) e 19° (12,6)

2. VACÂNCIAS E FUNCIONALIZAÇÃO DE NTC

A ausência de átomos na estrutura dos NTC é um fenômeno que ocorre com muita frequência durante a síntese de NTC, fenômeno que é designado por “vacância” (Fagan, 2003). Estes defeitos estruturais alteram as características eletrônicas dos NTC, mas constituem uma mais-valia para o desenvolvimento de dispositivos baseados em NTC. Por exemplo, um NTC (8,0) que seja semicondutor e que tenha um *gap* de banda de 0,61eV pode ver este valor diminuído para 0,39eV com a ocorrência de “vacâncias”, surgindo assim um nível de aceitação na região de *gap* (Figura 5). Por *gap* de banda entende-se a diferença de energia entre os estados ocupado de mais alta energia e desocupado de mais baixa energia.

Desta forma, a ocorrência de “vacância” simples modifica a reatividade química dos NTC, tornando-os reativos. Para além disso, os carbonos na região da vacância apresentam ligações distorcidas, o que indica uma situação de meta estabilidade. A necessidade de corrigir as distorções na superfície do NTC e de completar as ligações químicas fazem desta estrutura um bom candidato para adsorções atômicas e para a ocorrência de funcionalização, i.e., colocar moléculas específicas na superfície dos NTC de modo que elas possam executar alguma função química bem determinada.

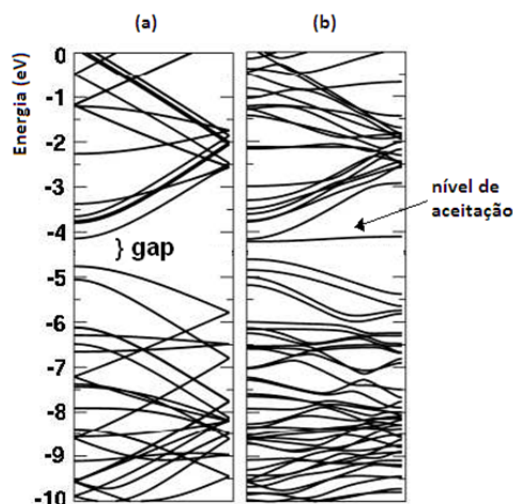


Figura 5 - Bandas de energia para um nanotubo (8,0): (a) sem defeitos; (b) com “vacância” simples

Surgem assim possibilidades interessantes de aplicações de NTC quando se torna possível funcionalizá-los, sendo fundamental estudar a sua interação com moléculas orgânicas. Por exemplo, o estudo da interação dos NTC com metais, como o ouro e o ferro, contribui para um melhor entendimento da ligação nanotubo-metal, importante na formação de contatos metálicos para medidas elétricas e nos processos de crescimento de nanotubos na presença de catalisadores metálicos. A interação de nanotubos com a superfície de um material é um aspecto importante para os arranjos experimentais que envolvem medidas elétricas em nanotubos individuais. Na microeletrônica, o material mais utilizado é o silício e, assim, muita pesquisa tem sido feita no sentido de se entender melhor a interação dos nanotubos com aquele tipo de átomos, largamente utilizado na fabricação de *chips* e microprocessadores com larga utilização no fabrico de computadores.

As experiências de funcionalização de NTC iniciaram-se com a adsorção de flúor em nanotubos de paredes simples e a substituição destes NTC fluorados em solução. Tem igualmente merecido muita atenção a funcionalização de NTC através de dopagens substitucionais dos tubos, quer por meio de deformações estruturais, quer por adsorção de grupos químicos, como o COOH.

3. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE FUNCIONALIZAÇÃO DE NTC

As notáveis características físico-químicas dos NTC suscitaram um grande número de pesquisas teóricas, trabalhos experimentais e estudos de simulação computacional, com o intuito de estudar melhor aquelas estruturas e de propor aplicações para estes compostos. No campo experimental, estão disponíveis várias técnicas de microscopia e espectroscopia e têm sido utilizadas de forma eficiente para compreender as notáveis propriedades destes materiais. Por outro lado, as simulações computacionais têm proporcionado um contributo significativo no estudo das propriedades dos NTC, a par dos ensaios laboratoriais, no sentido de melhorar a compreensão dos resultados e propondo novas abordagens e metodologias de estudo.

Nas Figuras 6 e 7 apresentam-se *snapshots* de simulações computacionais da interação de NTC com aglomerados de Si e COOH, mostrando a capacidade de estes agregados adsorverem fortemente nos tubos. A simulação realizou-se para um nanotubo (8, 0) e baseou-se no método de primeiros princípios (*ab initio*), realizados no programa SIESTA, usando a teoria do funcional da densidade (DFT) e a aproximação de Perdew-Burke-Ernzerhof GGA (PBE). O programa usa o método do gradiente conjugado para minimizar a energia em relação à posição dos núcleos.

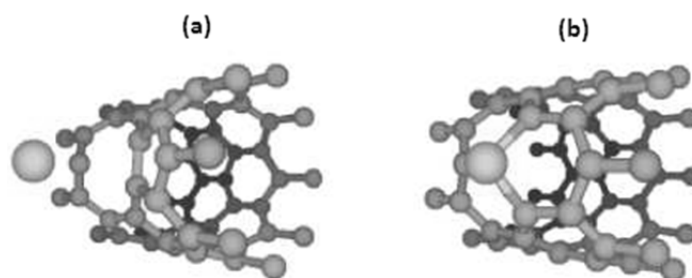


Figura 6 - Adsorção de Si em nanotubo (8,0) com “vacância” simples: (a) à medida que o Si se aproxima do NTC (b), a estrutura rearranja as suas ligações para o acomodar, resultando num NTC dopado.

A possibilidade de anexar à superfície do NTC grupos químicos através de ligações covalentes tem merecido grande atenção no contexto da funcionalização de NTC. O grupo carboxílico, considerado padrão neste tipo de proposta, destaca-se entre os vários grupos usados para este tipo de funcionalização. Tal deve-se ao facto de o

átomo de carbono do grupo COOH se ligar “covalentemente” com os carbonos do NTC. Desta forma, torna-se fácil a remoção do grupo OH através do uso de um agente acoplador (como por exemplo o cloreto de tionila), sendo possível depois anexar outras moléculas ou grupos.

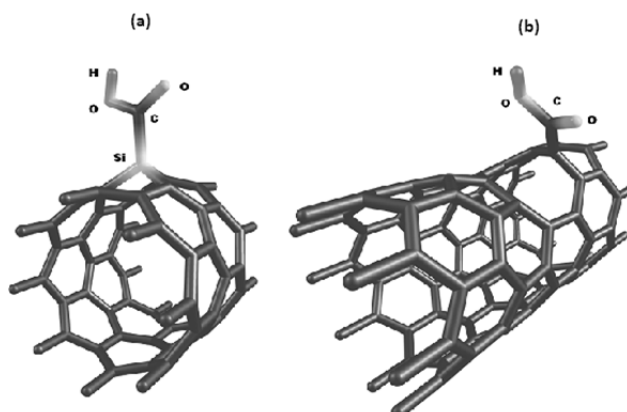


Figura 7 - Adsorção de COOH em NTC (8,0): (a) dopados com Si; (b) com “vacância” simples

A interação entre o radical e o NTC com “vacância” simples ou com o Si “substitucional” é mais forte do que no caso em que o grupo COOH interage com um nanotubo sem defeitos (Fagan, 2006). Esta situação é importante porque o radical COOH é a base para a interação com uma variedade de moléculas com elevado potencial de aplicação na investigação bioquímica em geral e no desenvolvimento de fármacos em particular.

Conjuntamente com “vacâncias” e substituições atômicas, podem ser utilizados outros mecanismos, nomeadamente a aplicação de campos elétricos transversais. No caso de nanotubos dopados com Si e funcionalizados com o grupo carboxílico, estes campos elétricos externos podem alterar substancialmente as propriedades eletrónicas de NTC e potencializar a capacidade do sistema para reagir com outras moléculas de interesse. Comparadas com o caso anterior, nesta situação as alterações são bastante drásticas, pelo facto de estes campos provocarem deslocamentos importantes de carga elétrica entre o nanotubo e o grupo COOH, de acordo com a direção e a intensidade do campo aplicado.

4. CONCLUSÕES

Os NTC são estruturas cilíndricas e concêntricas constituídas por átomos de carbono, formadas por paredes únicas ou múltiplas e caracterizados por evidenciarem alta simetria e periodicidade axial. Possuem características químicas e físicas notáveis, que permitem uma diversidade de aplicações em muitas áreas, desde a indústria mecânica até à farmacêutica e bioquímica. Estas propriedades podem ser trabalhadas e potencializadas para aplicações com fins específicos, através de aplicação de campos elétricos externos, interação química com radicais orgânicos, defeitos estruturais e dopagens "substitucionais".

A simulação computacional é uma técnica imprescindível no estudo das alterações das propriedades dos NTC resultantes dos processos de funcionalização, permitindo prever com uma excelente precisão as novas propriedades, bem como atuar como ferramenta imprescindível para uma melhor compreensão dos fenómenos envolvidos na física e química desses materiais.

BIBLIOGRAFIA

- Dresselhaus, M. et al. (2001); *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*; Springer; Heidelberg.
- Fagan, S. et al. (2003); "Ab initio study of radial deformation plus vacancy on carbon nanotubes: Energetics and electronic properties"; *Nano Lett.*, v. 3, n. 3, pp. 289-291.
- Fagan, S. et al. (2006); "Ab initio study of covalently functionalized carbon nanotubes"; *Chem. Phys. Lett.*, v. 430, n. 1-3, pp. 71-74.
- Iijima, S. (1991); "Helical microtubules of graphitic carbon"; *Nature*, v. 354, n. 6348, p. 56-58.
- Kroto, H. et al. (1985); "C60: Buckminsterfullerene"; *Nature*, v. 318, n. 6042, p. 162-163.